

CON. US 5,174,820

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2825855号

(45) 発行日 平成10年(1998)11月18日

(24) 登録日 平成10年(1998) 9 月11日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 4 B 24/02
24/32
28/02
// C 0 4 B 103:60
111:34

識別記号

F I

C 0 4 B 24/02
24/32
28/02

Z

請求項の数6 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平1-183466
(22) 出願日 平成1年(1989) 7 月14日
(65) 公開番号 特開平2-124750
(43) 公開日 平成2年(1990) 5 月14日
審査請求日 平成7年(1995)12月 8 日
(31) 優先権主張番号 特願昭63-177297
(32) 優先日 昭63(1988) 7 月15日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

前置審査

(73) 特許権者 999999999
株式会社竹中工務店
大阪府大阪市中央区本町4丁目1番13号
(72) 発明者 柳橋 邦生
東京都江東区南砂2丁目5番14号 株式
会社竹中工務店技術研究所内
(72) 発明者 斉藤 俊夫
東京都江東区南砂2丁目5番14号 株式
会社竹中工務店技術研究所内
(72) 発明者 佐久田 昌治
東京都江東区南砂2丁目5番14号 株式
会社竹中工務店技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 植木 久一

審査官 鈴木 紀子

(56) 参考文献 特公 昭59-3430 (J P, B 2)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント水硬物の耐久性改善剤、耐久性改善方法及び耐久性の改善されたセメント水硬物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

$R-O-Z-H$... (I)

[式中、Rは2-エチルヘキシル基、Zは0個または1～4個の自然数個の $-C_2H_4O-$ 基と、0個または1～30個の自然数個の $-C_3H_6O-$ 基が任意の順序で結合している基を示し、 $-C_2H_4O-$ 基および/または $-C_3H_6O-$ 基を少なくとも1以上有するものとする]

で示される化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とするセメント水硬物の耐久性改善剤。

【請求項2】Zが $-C_3H_6O-$ (但し、nは3～9の自然数を表わす) である請求項(1)記載の耐久性改善剤。

【請求項3】nが9である請求項(2)記載の耐久性改善剤。

2

【請求項4】Zが $-C_2H_4O-$ (但し、mは1～4の自然数を表わす) である請求項(1)記載の耐久性改善剤。

【請求項5】請求項(1)～(4)のいずれかに示される耐久性改善剤を、セメント100重量部に対し0.1～8.0重量部配合して硬化させることを特徴とするセメント水硬物の耐久性改善方法。

【請求項6】請求項(1)～(4)のいずれかに示される耐久性改善剤を、セメント100重量部に対して0.1～8.0重量部含有させたものであることを特徴とする耐久性の改善されたセメント水硬物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、コンクリート、モルタルあるいはこれに類するセメント水硬物の乾燥収縮を大幅に低減し、しかも

セメント水硬物の凍結融解に対する耐久性を改善するセメント水硬物の耐久性改善技術に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

一般に、コンクリート、モルタル、グラウトなど、セメントと水を含む混合物は、硬化・乾燥に伴って体積の減少を示す。これは「乾燥収縮」と呼ばれる現象であって、コンクリートの壁体、床板のひび割れの主たる原因とされている。このひび割れは、構造物の機能の低下、剛性の低下をもたらすばかりでなく、ひび割れ部分から水と空気がコンクリートの内部に浸透することにより、コンクリートの中性化を促進し、内部の鉄筋の発錆を促進して、構造物の耐久性を著しく損なうものである。

乾燥収縮に起因するこうしたひび割れに対する一般的対策としては、

i) 目地を設けてひび割れをこの部分に集中させ、他の部分にひび割れが発生しないようにする、

ii) ひび割れの発生しやすい箇所に予め鉄筋を余分に配置しておき、この鉄筋によって、ひび割れ幅を小さく抑える、

などが行なわれてきたが、いずれの対策を講じたとしても、ひび割れを完全に無くすることはできなかった。又、コンクリート等に膨張剤を配合し、乾燥収縮によるひび割れを防止しようとする試みも行なわれているが、膨張剤による膨張現象はセメント硬化過程の極めて早い時期に終了してしまうため、長期に亘る乾燥収縮には追従させることができず、しかも乾燥収縮を抑えるのに必要な膨張剤の適正な添加量を決定することが困難であるなど多くの問題がある。

このような経緯から、コンクリート等の乾燥収縮によるひび割れを防止するには、乾燥収縮自体を低減することが最も確実でしかも効果的であることが明らかになってきた。

一方、コンクリート、モルタル等のセメント水硬物が、気象作用を受ける場合、寒暖の繰り返しにより、凍結および融解を繰り返すことになるが、その結果、セメント水硬物の内部組織に微細なひび割れが発生し、そのひび割れが大きくなると、ついにはセメント水硬物の崩壊に到る。

そこで従来は、この様な凍結・融解作用によるセメント水硬物の劣化を防ぐため、空気連行剤 (AE剤) を用いてセメント水硬物中に微細な空気を連行させ、その空気泡によって凍結時の膨張圧を吸収・緩和させる方法が採用されている [例えば、〔コンクリート工学ハンドブック〕 (株式会社朝倉書店発行、1981年版)、第139～143頁]。

しかしながら、この空気連行剤はセメント水硬物中で多くの気泡を発生させるため、①コンクリート等の乾燥収縮が大きくなる、②透水性が大きくなる、さらには③中性化速度が加速される、といった問題点があり、この

ため例えば、鉄筋コンクリート構造物の耐久性をかえって損なう傾向があった。

尚、特公昭59-3430号にはセメントひび割れ防止用の乾燥・収縮低減剤が提示されているが、この剤では凍結・溶解の繰り返しによる劣化を防止することはできない。更に他の改質剤として特開昭56-37259号や同57-145054号に開示されている様な改質剤も知られているが、これらにしてもセメント水硬物の中性化抑制効果において満足し得るものとは言えない。

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、セメント水硬物の乾燥・収縮を大幅に低減し得るばかりでなく、凍結・溶解による劣化を効果的に抑えると共に、中性化を抑えて鉄筋の劣化を抑制することができ、それによりセメント水硬物の耐久性を大幅に高めることのできる技術確立しようとするものである。

〔課題を解決する為の手段〕

上記の目的を達成することのできた本発明に係る、セメント水硬物耐久性改善剤とは、一般式



〔式中、Rは2-エチルヘキシル基、Zは0個または1～4個の自然数個の $-C_2H_4O-$ 基と、0個または1～30個の自然数個の $-C_3H_6O-$ 基が任意の順序で結合している基を示し、 $-C_2H_4O-$ 基および/または $-C_3H_6O-$ 基を少なくとも1以上有するものとする〕

で示される化合物の1種または2種以上を含有するところに要旨が存在する。

上記一般式で示される化合物の中でも特に好ましいのは、Zが $-(C_3H_6O)_n$ (但し、nは3～9の自然数を表わし、中でも特に好ましいのは9である) であるもの、あるいはZが $-(C_2H_4O)_m$ (但しmは1～4の自然数を表わす) であるものである。また本発明に係る耐久性改善法の構成は、上記耐久性改善剤をセメント100重量部に対し0.1～8.0重量部配合して硬化させるところに要旨を有するものであり、こうして得られるセメント水硬物は耐久性の著しく優れたものとなる。

〔作用及び実施例〕

この発明の耐久性改善剤として作用する前記一般式 (I) で示される化合物において、Rは2-エチルヘキシル基であり、またZで示される基は、0個または1～4個の自然数個の $-C_2H_4O-$ 基と、0個または1～30個の自然数個の $-C_3H_6O-$ 基が、任意の順序で結合しているものを含み、 $-C_2H_4O-$ 基および/または $-C_3H_6O-$ 基を少なくとも1個以上有するものとする。即ち $-Z-$ は、酸化エチレンまたは酸化プロピレンの単独の付加物および重合物あるいはブロック共重合物、更にはランダム共重合物の残基を表わしており、例えば次の様なものが好ましいものとして挙げられる。

i) 酸化エチレンの単独付加物あるいは重合物である場合、 $-C_2H_4O-$ 基は0～4個、中でも1～4個の範囲が

好ましい。

ii) 酸化プロピレンの単独付加物あるいは重合物である場合、 $-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-$ 基は1~30個の範囲が好ましい。

iii) 酸化エチレンと酸化プロピレンのブロック共重合物またはランダム共重合物である場合、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 基と $-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-$ 基の合計数は2~30であって、 $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)/(-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-)$ (モル比) が1.0以下であるものが好ましい。

前記一般式 (I) で示される化合物は、例えばラウリルアルコールやラウリル酸等に酸化エチレンおよび/または

化合物番号

1.

2.

3.

4.

製造例 1

1 ℓ 容量のオートクレーブに、2-エチルヘキサノール (380g) および触媒として水酸化ナトリウム (1.5g) を入れ、窒素ガスを導入しながら徐々に昇温し約30分間 100~110℃ に保って脱水を行う。次いでオートクレーブを密閉し、酸化プロピレン (500g) を温度 100~150℃ で圧入し、同温度で3時間付加反応を行った後同温度で更に30分間熟成させる。次いで冷却し、開蓋後中和して精製すると、淡黄色液状の化合物 1 (834g) が得られた。

製造例 2

2-エチルヘキサノール (200g)、水酸化ナトリウム (1.5g) 及び酸化プロピレン (535g) を使用し、製造例 1 と同様にして化合物 2 (685g) を得た。

製造例 3

2-エチルヘキサノール (160g)、水酸化ナトリウム (1.5g) 及び酸化プロピレン (535g) を使用し、製造例 1 と同様にして化合物 3 (762g) を得た。

製造例 4

2-エチルヘキサノール (420g) と水酸化ナトリウム (1.5g) および酸化エチレン (352g) を使用し、製造例 1 と同様にして化合物 4 (730g) を得た。

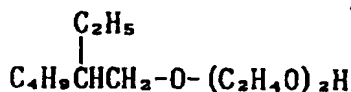
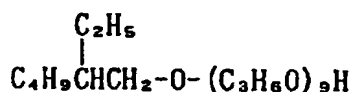
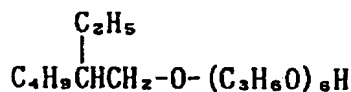
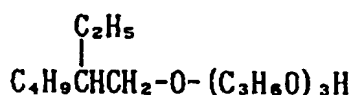
上記の様に得られる一般式 (I) で示される化合物は、セメントを硬化成分とするセメント水硬物中に適量含有させると、圧縮強度に悪影響を及ぼすことなく乾

* たは酸化プロピレンのモノマーまたは重合体 (オリゴマーを含む) を反応させることによって容易に得ることができる。

尚上記一般式 (I) における R が 2 エチルヘキシル基である化合物は、R が炭素数 7 以下のアルキル基であるものに比べてセメントに対する炭酸化抑制作用が強く、セメント水硬物に対して優れた中性化抑制作用を発揮する。

次に前記一般式 (I) で示される化合物のうち、代表的な化合物とその製造例を示す。

構造式



燥収縮量が大幅に低減すると共に凍結融解による耐久性も著しく改善される。これらの化合物をセメント水硬物内に含有させる方法には一切制限がなく、混練水やセメントに加えて混入させる方法、練り上ったコンクリート混練物に添加する方法、トラックミキサー車等による搬送途中あるいは現場到着後に添加する方法、等を適宜採用することができ、いずれの方法を採用するかは、一般式 (I) で示される化合物の種類や添加量、セメント水硬物の種類や適用条件等を考慮してその都度最適の方法を選定すればよい。この化合物のセメント水硬物に対し 0.1~8.0 重量部の範囲に設定しなければならず、0.1 重量部未満では前述の様な耐久性改善効果が殆んど発揮されず、一方 8.0 重量部を超える場合は、圧縮強度が低下するので好ましくない。該化合物のより好ましい配合率は 1~6 重量部である。

本発明に係るセメント水硬物を構成するセメントの種類、必要により配合される骨材あるいはその他の混和剤の種類や量には一切制限がなく、たとえばセメントの種類としては、普通ポルトランドセメント、早強セメント、中庸熱セメント、高炉セメント、フライアッシュセメントなど、通常市販されている様々のセメントを用途や要求性能に応じて適宜使い分けことができ、場合によっては一部をフライアッシュ、水砕スラグ粉末、シリカ質混合材等と置換することにより、硬化物の物性を改

質することも可能である。またセメント用減水剤や膨張剤の如き公知のコンクリート用混和材料を併用することもできる。

試験例 1

コンクリートの乾燥収縮試験および凍結融解試験：

(1) コンクリート試験条件

使用したセメントは普通ポルトランドセメント（小野田セメント、アサノセメントおよび住友セメントの 3 種の等量混合物、比重：3.16）、細骨材は富士川産の川砂（FM：2.79、比重2.64）、粗骨材は笠間産の碎石（G_{max} 2 10 0mm、FM：6.69、比重2.67）である。

混練および養生は20℃とした。コンクリートの配合は、スランブ18cmを目標としてプレーンコンクリートの調合を定め、試験例はすべてプレーンコンクリートと同一配合とした。

第 1 表にコンクリートの配合を示す。

第 1 表 コンクリートの配合

スランブ (cm)	空気量 (%)	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	コンクリート1m ³ に用いた材料(Kg/m ³)			
				セメント	水	細骨材	粗骨材
18	1	63.8	49.0	320	204	886	932

供試化合物は、その所定量（セメントに対する重量 %）を混練水の一部として添加した。

乾燥収縮試験体および凍結融解試験体は日本工業規格 A1132 に従って作製した。

乾燥収縮試験体の養生方法および乾燥収縮試験は日本工業規格 A1129 に準拠し、乾燥収縮量の測定はコンパレータ法によって行なった。

凍結融解試験体は、材令 2 週まで水中養生をした後 *

第 3 表 凍 結 融 解 試 験 結 果

試験化合物	添加量 (%)	相対動弾性係数(%)						
		0 サイクル	35	70	110	135	170	200
プレーン	0	100	80	74	31			
製造例 1 で得られた化合物 1	2	100	98	98	98	97	98	98
製造例 2 で得られた化合物 2	2	100	99	99	99	99	99	99
製造例 3 で得られた化合物 3	2	100	98	98	99	99	99	99
製造例 4 で得られた化合物 4	2	100	98	98	98	98	95	95

〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、セメント水硬物の圧縮強度に悪影響を及ぼすことなく、乾燥収縮を大幅に低減すると共に凍結融解の繰返しによる劣化を著し

* に、実構造と同様の状態となる様に20℃、R.H.60±5 % の室内に7日間放置し、続けて凍結融解試験を実施した。尚凍結融解試験は日本工業規格A6204付属書2に示された方法に準拠し、+5℃～-18℃の凍結融解を1サイクル約3.5時間でくり返し、所定のサイクル毎に相対動弾性係数を測定した。尚、相対動弾性係数は日本工業規格A1127に準拠し、わため振動の一次共鳴振動数を求め次式によって算出した。

$$\text{相対動弾性係数 (\%)} = \frac{f_n^2}{f_o^2} \times 100$$

f_n：各サイクルでの試験体の一次共鳴振動数

f_o：凍結融解試験開始前の一次共鳴振動数

乾燥収縮試験の結果を第 2 表に、また凍結・融解試験の結果を第 3 表に夫々示す。

第 2 表 乾燥収縮試験結果

試験化合物	添加量 (対セメント重量%)	乾燥収縮率 (×10 ⁻⁴)	
		乾燥後の日数	
		1 週	4 週
プレーン	0	1.10	2.86
製造例 1 で得られた化合物 1	2	0.65	1.44
製造例 2 で得られた化合物 2	2	0.36	0.91
製造例 3 で得られた化合物 3	2	0.53	1.13
製造例 4 で得られた化合物 4	2	0.37	0.74

く抑えると共に、炭酸ガス吸収によるセメント水硬物の中性化を効果的に抑制することができ、耐久性を大幅に改善することができた。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

C04B 24/02

C04B 24/32

C04B 28/02